

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-035530

(43)Date of publication of application : 09.02.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 11-211508

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 27.07.1999

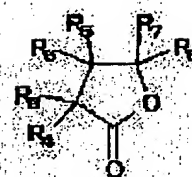
(72)Inventor : IWAMOTO KAZUYA  
OURA TAKAFUMI  
NAKANISHI SHINJI  
UEDA ATSUSHI  
KOSHINA HIDE  
SUZUKI HITOSHI  
FUJII TAKASHI  
KOTADO MINORU

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide superior charging and discharging characteristics at low temperature by using an electrolyte consisting of a vinylene carbonate derivative, having at least one electron attractive group or containing the vinylene carbonate derivative, having at least one electron attractive group and a cyclic carboxylate.

**SOLUTION:** A vinylene carbonate derivative having one electron attractive group is preferably a compound represented by formula I, and a cyclic carboxylate is preferably  $\gamma$ -butyrolactone represented by formula II or its derivative. The contents of the vinylene carbonate derivative and the cyclic carboxylate are suitably set to 0.5-20 vol.% and 80-99.5 vol.% with respect to the total volume of the solvent contained in an electrolyte, respectively. One of R1 and R2 is  $C_nH_mX(2n-m+1)$ ,  $C_nH_mX(2n-m+1)SO_2$  (X is a halogen), and when either one is a functional group, the remainder is H. R3-R8 are H, halogen, a 1-6C alkyl, or an acetyl.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-35530  
(P2001-35530A)

(43)公開日 平成13年2月9日(2001.2.9)

(51)IntCl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

テームコード(参考)

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-211508

(22)出願日 平成11年7月27日(1999.7.27)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 岩本 和也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 100080827

弁理士 石原 勝

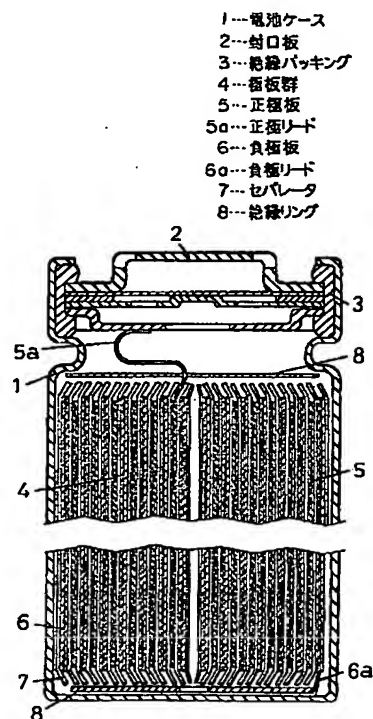
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】非水電解液に高誘電率溶媒と炭酸ビニレンの混合溶媒を用いた場合、炭酸ビニレンの酸化分解電位が十分高くないために本来の目的である負極における還元分解反応の他に、正極における酸化分解反応も起こるため、十分な特性が得られなかった。特に、充電状態の電池を高温で保存した場合には、電池内でガス発生等の副反応が起こる結果、保存特性が低下するといった課題があった。

【解決手段】炭酸ビニレンの二重結合部に電子吸引力性基であるハロゲン、 $C_n H_m X (2n-m+1)$ 基、 $C_n X_{2n+1} S O_2$ 基( $X$ :ハロゲン)を導入することにより炭酸ビニレンの還元分解電位および酸化分解電位ともに貴な方向へシフトさせ、該化合物を環状カルボン酸エステルと混合して用いる。



1

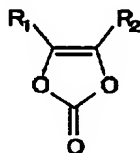
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1つの電子吸引性基を有する炭酸ビニレン誘導体を含む電解質を用いる非水電解質二次電池。

【請求項2】 少なくとも1つの電子吸引性基を有する炭酸ビニレン誘導体と環状カルボン酸エステルを含有する電解質を用いる非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記少なくとも1つの電子吸引性基を有する炭酸ビニレン誘導体が(化1)で示される化合物である請求項1もしくは2記載の非水電解質二次電池。

## 【化1】

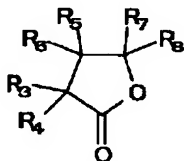


(R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> はそれぞれ独立で、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> の少なくともいずれか一方がハロゲン基、C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>X (2n-m+1)基、C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>X (2n-m+1)SO<sub>2</sub>基(X:ハロゲン)からなる群から選ばれる1つの官能基であり、いずれか一方のみが前記官能基である場合は残りの一方は水素である。)

【請求項4】 前記少なくとも1つの電子吸引性基を有する炭酸ビニレン誘導体を電解質中に含まれる溶媒全体積に対し0.5～20体積%、前記環状カルボン酸エステルを電解質中に含まれる溶媒全体積に対し80～99.5体積%含有する請求項2記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 前記環状カルボン酸エステルがγ-ブチロラクトンおよびその誘導体(化2)である請求項2もしくは4記載の非水電解質二次電池。

## 【化2】



(式中、R<sub>3</sub>～R<sub>8</sub>は独立であって、それぞれ水素、ハロゲン、または炭素数1～6のアルキル基、アセチル基から選ばれる官能基)

【請求項6】 リチウムの吸蔵・放出が可能な正極および負極と、非水溶媒と溶質を含有する非水電解質を備えた非水電解質二次電池において、前記非水溶媒がγ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、α-メチル-γ-ブチロラクトン、α-アンゲリカラクトンからなる群より選ばれる1種以上を非水溶媒全体積に対し80～99.5体積%と、モノふっ化炭酸ビニレン、トリフルオロメタン炭酸ビニレン、トリフルオロメタンスルホニル炭酸ビニレンからなる群より選ばれる1種以上を非水溶媒全体積に対し0.5～20体積%の割合で含有する非水電解質二次

(2)

特開2001-35530

2

電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池の、特に低温環境下における充放電特性の改良を目的とした非水系電解液の溶媒の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、移動体通信機器、携帯電子機器の主電源として利用されているリチウム二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度である特長を有している。

【0003】リチウム二次電池は、負極材料に金属リチウム、リチウム合金、リチウムを吸蔵・放出しうる炭素材料あるいは金属酸化物が用いられる。しかしながら、金属リチウムおよびリチウム合金は、充電時に、デンドライトが生じやすく、セパレータを貫通し、内部短絡の恐れがあるため、市販されている実用電池には、リチウムを吸蔵・放出しうる炭素材料あるいは金属酸化物が用いられている。

【0004】一方、正極材料は、高電圧・高エネルギー密度の電池を達成するべく、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムのようなリチウム含有遷移金属酸化物が多く用いられる。これらの材料は金属リチウムの電位を基準にして4V以上の高電位を有する。

【0005】また、非水電解質電池に用いられる電解液の溶媒としては、炭酸プロピレン(以下PCという)、炭酸エチレン(以下ECという)に代表される環状炭酸エステルや、炭酸ジエチル(以下DECという)、炭酸ジメチル(以下DMCという)、炭酸エチルメチル(以下EMCという)に代表される鎖状炭酸エステル、γ-ブチロラクトン(以下GBLという)、γ-バレロラクトン(以下GVLという)に代表される環状カルボン酸エステル、ジメトキシメタンや1,3-ジメトキシプロパンなどの鎖状エーテル、テトラヒドロフランあるいは1,3-ジオキサラン等の環状エステルが一般的に知られている。

【0006】電解液には、高い電気伝導率が望まれる。そのためには比誘電率が高く、粘度の低い溶媒が好ましい。しかしながら、比誘電率が高いということは極性が強いことにほかならず、すなわち、粘度も高いものとなる。そのために現在の実用電池では、上述の溶媒のうち、EC(誘電率ε=90)のような高誘電率溶媒と、DMC(ε=3.1)やEMC(ε=2.9)に代表される低粘性溶媒とを混合して用いている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述した高誘電率溶媒の環状炭酸エステル(PC、ECなど)や環状カルボン酸エステル(GBLなど)をリチウム二次電池の電解液に用いた場合、いずれも酸化分解電位が高いため、正極側では安定に存在する。しかし、それらの溶媒は還元分

10

20

30

40

50

## 3

解電位が比較的高く、過充電や高温充電保存などの過酷な条件下においては負極で分解することがある。そこで、それらの分解を防ぐ手段として、高誘電定数を有する第1の溶媒と低粘度を有する第2の溶媒を有する溶媒にリチウムよりも1V高い電位で還元可能な炭酸ビニレン（ビニレンカーボネート、以下VCという）及びその誘導体から選択される溶媒を添加するという発明が特開平8-45545号公報で開示されている。その際、負極表面にVCなどの添加溶媒の分解生成物により被膜を生成し、その被膜が新たな溶媒の分解を防ぐという効果を有するものである。

【0008】しかし、従来の非水電解質二次電池に多く用いられているECおよびEMCの酸化分解電位は約5.5V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) であるのに対して、VCは4.5V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 程度と低い。そのため、過充電や高温充電保存などの過酷な条件下において、本来の目的であった負極表面での還元分解の他に正極表面で酸化分解する可能性がある。その場合、酸化分解生成物としてガスが発生し、内圧上昇や充放電特性の低下といった課題を生ずる。

【0009】また、上記高誘電率溶媒のうちの1種、GBLを含有する電解液の場合、GBLの還元分解電位が1.4V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) であるのに対し、VCの還元分解電位は1.5V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) と極めて近接しており、VCの還元分解とGBLの還元分解が並行しておこるため、GBLの還元分解を抑制しきれないという課題があった。

【0010】また、前記公報中ではVC以外の添加溶媒として、VCの誘導体であるプロピリデンカーボネート、エチレンエチリデンカーボネート、エチレンイソプロピリデンカーボネートの記載があるが、いずれも官能基はアルキル基であり、酸化分解電位及び還元分解電位はVCとさほど変わらないと考えられ、上述したVCの課題と同様の課題を有すると考えられる。

【0011】本発明は、このような課題を解決し、特に低温時の充放電特性の優れた非水電解質二次電池を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本願発明者らが鋭意検討を行った結果、VCの二重結合部に電子吸引性基であるハロゲン、C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>X (2n-m+1)基、C<sub>n</sub>X<sub>2n+1</sub>SO<sub>2</sub>基 (X:ハロゲン)を導入することにより、VCの還元分解電位および酸化分解電位ともに貴な方向へシフトすることを見出したものである。その結果、過充電や高温充電保存などの過酷な条件下においても溶媒の分解が起こらず、充放電特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1～請求項6に記載の発明は、リチウムの吸蔵・放出が可能な正極および

(3)

特開2001-35530

## 4

負極と、少なくとも1つの電子吸引性基を有する炭酸ビニレン誘導体を含む電解質を用いることで、過充電や高温充電保存などの過酷な条件下においても溶媒の分解が起こらず、充放電特性に優れた非水電解質二次電池を達成するものである。

【0014】ここで電子吸引性基としてはフッ素、塩素、臭素といったハロゲン、モノフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基といったハロゲン置換アルキル基あるいはモノフルオロメタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、ペンタフルオロエタンスルホニル基といったハロゲン置換アルキルスルホニル基が好ましく用いられる。上記、ハロゲン化炭酸ビニレンおよびハロゲン置換アルキル炭酸ビニレンはVCと最低空軌道(LUMO)と最高被占軌道(HOMO)の位置が変わらず、従って、VCと同様に被膜を生成し、同様の効果を有すると考えられる。また、これらの置換基を導入した炭酸ビニレンは熱安定性に優れており、非水電解質の引火点を上昇させ、難燃性を付与するという好ましい作用も併せ持つ。

【0015】一方、本発明の環状カルボン酸エステルとしては、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\alpha$ -アセチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -アングリカラクトン、 $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -ヘキサノラクトン、 $\gamma$ -ノナノラクトン、 $\gamma$ -オクタノラクトン、 $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -デカノラクトンが挙げられる。

【0016】また、本願発明の効果を有する範囲であれば、他の溶媒を必要に応じて混合することも可能である。

【0017】また、これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えばLiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiSCN、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>、低級脂肪族カルボン酸リチウム、LiCl、LiBr、LiI、クロロボランリチウム、ビス(1,2-ベンゼンジオレート(2-)-0,0')ほう酸リチウム、ビス(2,3-ナフタレンジオレート(2-)-0,0')ほう酸リチウム、ビス(2,2'-ビフェニルジオレート(2-)-0,0')ほう酸リチウム、ビス(5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼンスルホン酸-0,0')ほう酸リチウム等のほう酸塩類、ビステトラフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム((CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi)、テトラフルオロメタンスルホン酸ノナフルオロブタンスルホン酸イミドリチウム(LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>))、ビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウム((C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi)等のイミド塩類等を挙げることができ、これらを使用する電解液等に単独又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

## 5

【0018】本発明において電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極材料や負極材料の量や電池のサイズによって必要量を用いることができる。支持電解質の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、 $0.2 \sim 2 \text{ mol/l}$ が好ましい。特に、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ とすることがより好ましい。

【0019】本発明で用いられる負極材料としては、リチウム、リチウム合金、合金、金属間化合物、炭素、有機化合物、無機化合物、金属錯体、有機高分子化合物等のリチウムイオンを吸蔵・放出できる化合物であればよい。これらは単独でも、組み合わせて用いてもよい。

【0020】合金、金属間化合物としては遷移金属と珪素の化合物や遷移金属とスズの化合物などが挙げられ、特にニッケルと珪素の化合物が好ましい。

【0021】炭素質材料としては、コークス（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、熱分解炭素類、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、黒鉛化メソフェーズ小球体、気相成長炭素、ガラス状炭素類、炭素繊維（ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、セルロース系、気相成長炭素系等）、不定形炭素、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、活性炭素などが挙げられ、これらは単独でも、組み合わせて用いてもよい。尚、炭素質材料には、炭素以外にも、O、B、P、N、S、SiC、B<sub>4</sub>Cなどの異種化合物を含んでもよい。含有量としては $0 \sim 10$ 重量%が好ましい。

【0022】無機化合物としては例えば、スズ化合物、珪素化合物、 $\text{Li}_4/3\text{Ti}_5/3\text{O}_4\text{Ti}_2\text{S}_2$ 等のリチウム含有遷移金属酸化物あるいは遷移金属硫化物等を用いることができる。

【0023】有機高分子化合物としては例えば、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアセン等のポリマーが挙げられる。

【0024】中でも、負極材料には炭素材料が優れており、例えば、(002)面の面間隔が $0.340 \text{ nm}$ 以下であるような黒鉛、なかでもメソフェーズ小球体を黒鉛化したもの、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料が好ましく、その場合、電池のエネルギー密度が向上する。また、これらの負極材料を混合して用いることもできる。

【0025】本発明に用いられる負極用導電剤は、電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、銅、ニッケル等の金属粉末類およびポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、ア

## (4)

特開2001-35530

## 6

セチレンブラック、炭素繊維が特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、 $1 \sim 50$ 重量%が好ましく、特に $1 \sim 30$ 重量%が好ましい。また、合金、炭素などの一部の負極材料はそれ自身電子伝導性を有するため、導電剤を添加しなくても電池として機能させることは可能である。

【0026】本発明に用いられる負極用結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明において好ましい結着剤は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ステレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体または前記材料の（ $\text{Na}^+$ ）イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または前記材料の（ $\text{Na}^+$ ）イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または前記材料の（ $\text{Na}^+$ ）イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記材料の（ $\text{Na}^+$ ）イオン架橋体を挙げる事ができ、これらの材料を単独又は混合物として用いることができる。また、これらの材料の中でより好ましい材料は、ステレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、エチレン-アクリル酸共重合体または前記材料の（ $\text{Na}^+$ ）イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または前記材料の（ $\text{Na}^+$ ）イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または前記材料の（ $\text{Na}^+$ ）イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記材料の（ $\text{Na}^+$ ）イオン架橋体である。

【0027】本発明に用いられる負極用集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケルあるいはチタンを処理させたものなどが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチングさ

## 7

れたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1～500 $\mu$ mのものが用いられる。

【0028】本発明に用いられる正極材料には、リチウム含有または非含有の化合物を用いることができる。例えば、 $Li_x CoO_2$ 、 $Li_x NiO_2$ 、 $Li_x MnO_2$ 、 $Li_x Co_y Ni_{1-y} O_2$ 、 $Li_x Co_y M_{1-y} O_z$ 、 $Li_x Ni_{1-y} M_y O_z$ 、 $Li_x Mn_2 O_4$ 、 $Li_x Mn_{2-y} M_y O_4$  ( $M=Na, Mg, Sc, Y, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Cr, Pb, Sb$ 、Bのうち少なくとも一種)、(ここで $x=0\sim1.2, y=0\sim0.9, z=2.0\sim2.3$ )があげられる。ここで、上記の $x$ 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。ただし、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物およびそのリチウム化合物、ニオブ酸化物およびそのリチウム化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、シェブレル相化合物等の他の正極活物質を用いることも可能である。また、複数の異なった正極活物質を混合して用いることも可能である。正極活物質粒子の平均粒径は、特に限定はされないが、1～30 $\mu$ mであることが好ましい。

【0029】本発明で使用される正極用導電剤は、用いる正極材料の充放電電位において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛(鱗片状黒鉛など)、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラック、ニッケル粉末が特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、2～15重量%が特に好ましい。

【0030】本発明に用いられる正極用結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明に於いて好ましい結着剤は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共

(5)

特開2001-35530

## 8

重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体または前記材料の( $Na^+$ )イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または前記材料の( $Na^+$ )イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または前記材料の( $Na^+$ )イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記材料の( $Na^+$ )イオン架橋体を挙げる事ができる。特に、この中で最も好ましいのはポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)である。

【0031】本発明に用いられる正極用集電体としては、用いる正極材料の充放電電位において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、あるいはチタンを処理させたものが用いられる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布体の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1～500 $\mu$ mのものが用いられる。

【0032】電極合剤には、導電剤や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン導伝剤、圧力増強剤及びその他の各種添加剤を用いることができる。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30重量%が好ましい。

【0033】本発明における負極板と正極板の構成は、少なくとも正極合剤面の対向面に負極合剤面が存在していることが好ましい。

【0034】本発明に用いられるセパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、一定温度以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレン、ポリエチレンなどの単独又は組み合わせたオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織



布または織布が用いられる。セパレータの孔径は、電極シートより脱離した正負極材料、結着剤、導電剤が透過しない範囲であることが望ましく、例えば、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であるものが望ましい。セパレータの厚みは、一般的には、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ が用いられる。また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には $30 \sim 80\%$ であることが望ましい。

【0035】また、ポリマー材料に、溶媒とその溶媒に溶解するリチウム塩とから構成される有機電解液を吸収保持させたものを正極合剤、負極合剤に含ませ、さらに有機電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性のセパレータを正極、負極と一体化した電池を構成することも可能である。このポリマー材料としては、有機電解液を吸収保持できるものであればよいが、特にフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体が好ましい。

【0036】電池の形状はコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、扁平型、角型、電気自動車等に用いる大型のものなどいずれにも適用できる。

【0037】また、本発明の非水電解質二次電池は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に用いることができるが、特にこれらに限定されるわけではない。

【0038】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 円筒型電池の製造方法

図1に本発明における円筒型電池の縦断面図を示す。正極板5及び負極板6がセパレーター7を介して複数回渦巻状に巻回されて電池ケース1内に収納されている。そして、上記正極板5からは正極リード5aが引き出されて封口板2に接続され、負極板6からは負極リード6aが引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。封口板2とケース1は絶縁パッキング3を介している。電池ケースやリード板は、耐有機電解液性の電子伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。特に、電池ケースはステンレス鋼板、Al-Mn合金板を加工したものが好ましく、正極リードはアルミニウム、負極リードはニッケルが好ましい。また、電池ケースには、軽量化を図るため各種エンジニアリングプラスチック及びこれと金属を併用することも可能である。8は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。そして、後述する本願発明の電解液を注入し、封口板を用いて電池を密閉する。このとき、安全弁を封口板に具備することができる。安全弁の他、従来から知られ

ている種々の安全素子を備えつけても良い。安全素子とは例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などがある。また、安全弁及び安全素子のほかに電池の内圧上昇に対する対策として、電池ケースに切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板の切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは、独立に接続させてもよい。また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を合剤の中あるいは電解質の中に含ませることができる。内圧を上げる化合物としては $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ などの炭酸塩などがあげられる。キャップ、電池ケース、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0039】負極板6は、人造黒鉛粉末75重量%に対し、導電剤である炭素粉末20重量%と結着剤のポリフッ化ビニリデン樹脂5重量%を混合し、これらを脱水N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを作製し、銅箔からなる負極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

【0040】一方、正極板5は、コバルト酸リチウム粉末85重量%に対し、導電剤の炭素粉末10重量%と結着剤のポリフッ化ビニリデン樹脂5重量%を混合し、これらを脱水N-メチルピロリジノン中に分散させてスラリーを作製し、アルミ箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

【0041】電解液は下記の各実施例中で示す種々の環状カルボン酸エステルと炭酸ビニレンおよびその誘導体の種々の組み合わせおよび混合比の混合溶媒に対し、 $1.0 \text{ mol/l}$ になるようにヘキサフルオロリン酸リチウムを溶解して調整した。

【0042】尚、作製した円筒型電池は直径18mm、高さ65mm、活物質から計算される理論容量は1500mAhである。

【0043】（実施例1）（表1）に示した混合溶媒（いずれも環状カルボン酸エステル：炭酸ビニレン及びその誘導体の体積比＝95：5）に $1.0 \text{ mol/l}$ になるようにヘキサフルオロリン酸リチウムを溶解した非水電解液を用いた電池、および比較のために電子吸引性基で置換していない炭酸ビニレンを添加した電解液と環状カルボン酸エステル単独としてGBL100%の電解液を用いた電池を作成した。それらの電池を充放電電流300mA、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3.0Vで3サイクル充放電を繰り返した後、電池を分解して電池内のガス量を測定した。実施例で作成した電池中に



は元々1cc程度の空隙体積があり、その分の空気を含んでいるので、上記ガス量から1ccを減じた値を発生ガス量とみなした。

【0044】

【表1】

電池 NO.	電解液中溶媒組成	発生ガス量 [ml]
1	GBL+モノふっ化炭酸ビニレン	0.09
2	GBL+モノ塩化炭酸ビニレン	0.15
3	GBL+トリフルオロメチル炭酸ビニレン	0.08
4	GBL+ペンタフルオロエチル炭酸ビニレン	0.06
5	GBL+トリフルオロメタンスルホニル炭酸ビニレン	0.05
6	GBL+ペンタフルオロエタンスルホニル炭酸ビニレン	0.04
7	GVL+モノふっ化炭酸ビニレン	0.11
8	$\alpha$ -メチル-GBL+モノふっ化炭酸ビニレン	0.20
9	$\alpha$ -アングリカラクトン+モノふっ化炭酸ビニレン	0.23
10	GBL+VC	1.20
11	GBL	>15

【0045】表1中、電池No. 11は最初の充電時に多量のガスが発生し漏液した。これはGBLが還元分解されてガスを発生したためと考えられ、電池の設計条件から算出すると、15ml以上のガスが発生したと考えられる。それに対し、電池10のGBL+VC（95：5）の組成では、かなりガス量が抑えられるものの依然として1.20ccの総ガス量であった。これに対し、電池No. 1～9の環状カルボン酸エステルと電子吸引性基を導入した炭酸ビニレンを混合した電解液を用いた場合には電池内のガス発生量は著しく低下した。このことから電子吸引性基を導入した炭酸ビニレンの方がVC

20 条件で3サイクル充放電を行った後、充電電流300 mAで4.2 Vまで充電し、85℃の恒温槽中で1週間保存した。保存後、電池を分解して電池内のガス量を測定し、実施例1と同様に発生ガス量を算出した。また同時に、同条件で保存した別の電池を室温に戻した後、保存前と同様の条件で充放電を繰り返し行った。保存後の最初の放電容量の、保存前の放電容量に対する割合を保存後容量維持率として算出した。また、引き続き充放電サイクル試験を実施し、200サイクル目の放電容量の、保存前の放電容量に対する容量維持率を算出した。なお、充放電サイクル試験は、充放電電流300 mA、充電終止電圧4.2 V、放電終止電圧3.0 Vとした。

【0047】

【表2】

【0046】（実施例2）実施例1と、漏液したNo. 11を除いて、同様に作製した電池を、実施例1と同じ

電池 NO.	保存後ガス量 ml	保存後容量維持率 %	200サイクル目容量維持率 %
1	0.11	87.2	85.3
2	0.17	85.1	82.7
3	0.10	89.5	86.9
4	0.07	93.4	92.1
5	0.07	94.2	92.7
6	0.05	96.4	93.8
7	0.13	86.7	83.6
8	0.21	83.2	79.9
9	0.26	81.6	77.2
10	2.33	70.3	55.4

【0048】表2より、電子吸引性基を導入した炭酸ビニレンを電解液に用いた電池No. 1～9は高温で保存

50 した場合にもガス発生は極めて少なく、また、保存後の容量維持率は高く、保存後に充放電を繰り返した場合も

(8)

特開2001-35530

13

容量維持率が大きく、良好な特性が得られた。それに対して、炭酸ビニレンを用いた電池No. 10はガス発生量が多く、容量特性も劣った。

【0049】以上の結果から本願発明の電解液は高温充電保存特性にも優れることがわかった。

【0050】(実施例3)次に、環状カルボン酸エステ

電池 NO.	電解液中溶媒組成 (体積比)	発 生 ガス量 [ml]	3サイ クル目 容 量 mAh
12	GBL+モノふっ化炭酸ビニレン (99.9:0.1)	14.0	120
13	同上 (99.7:0.3)	10.3	830
14	同上 (99.5:0.5)	1.7	1380
15	同上 (99.0:1.0)	0.9	1420
16	同上 (95.0:5.0)	0.09	1480
17	同上 (90.0:10.0)	0.09	1470
18	同上 (80.0:20.0)	0.08	1400
19	同上 (75.0:25.0)	0.07	1180
20	同上 (70.0:30.0)	0.05	860

【0052】表3より、炭酸ビニレン誘導体であるモノふっ化炭酸ビニレンの添加量が増すに伴い、ガス発生量は減少することがわかった。しかしながら、添加量を増しすぎると、放電容量が減少するため、最適混合比は環状カルボン酸エステル、炭酸ビニレン誘導体はそれぞれ80～99.5体積%、20～0.5体積%であることがわかった。この傾向は、本願発明に含まれる他のカルボン酸エステルと炭酸ビニレン誘導体の組合せにおいても同様であった。

【0053】以上のことから、本発明の電解液を用いることにより、充放電初期における、環状カルボン酸エステルの還元分解を抑制し、さらに、高温保存時におけるガス発生が極めて少なく、高温保存特性に優れた高信頼性のリチウム二次電池を得ることができると明らかとなった。

【0054】なお、本実施例で用いた正極材料はコバルト酸リチウムについて説明したが、ニッケル酸リチウムやマンガン酸リチウムのような他の遷移金属酸化物や二硫化チタンや二硫化モリブデンといった遷移金属硫化物などを用いた場合でも同様の効果が得られ、本実施例に限定されるものではない。また、本実施例では負極材料として人造黒鉛をもちいて説明したが、金属リチウム、リチウム合金および化合物、リチウムを吸蔵・放出する人造黒鉛以外の炭素材料等を用いた場合でも同様の効果が得られ、本実施例に限定されるものではない。

【0055】さらに、電極の作製方法についても、本実施例に限定されない。

【0056】また、本実施例に用いた電解液の組み合わせ並びに支持電解質添加量も本願発明の範囲内であれば任意の組み合わせおよび添加量とすることが可能であ

14

ルと炭酸ビニレン誘導体の最適な混合比率を求めるため、表3に示した混合溶媒について、実施例1と同様の試験を行った。

【0051】

【表3】

り、本実施例に挙げた組み合わせおよび添加量に限定されるものではない。ただし、支持電解質については、その耐酸化電圧の関係から、用いる正極材料により、その種類の選定が必要となる。

【0057】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、電子吸引性基を導入した炭酸ビニレン誘導体を添加することにより、炭酸ビニレンよりも還元分解電位、酸化分解電位ともに貴にシフトすることから初期の充電時に、高誘電率溶媒の還元分解電位よりも貴な電位で分解し、負極上に還元分解により皮膜を生成する。それにより、高誘電率溶媒の還元分解を抑制すると同時に、高温保存時におけるガス発生を抑制する効果を見出したことに基づき、広い温度範囲で使用でき、高温保存特性に優れた新規な非水電解質二次電池が得られる。

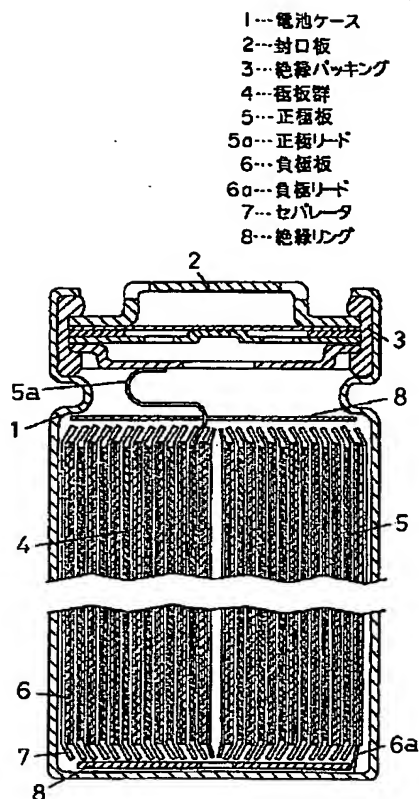
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態による円筒型電池の縦断面を示す図。

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極板
- 5a 正極リード
- 6 負極板
- 6a 負極リード
- 7 セパレータ
- 8 絶縁リング

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 尾浦 孝文  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 中西 真二  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 上田 敦史  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 越名 秀  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 鈴木 仁  
茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号  
三菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者 藤井 隆  
茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号  
三菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者 古田土 稔  
茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号  
三菱化学株式会社筑波研究所内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ07 AK02 AK03 AK05  
AK16 AK18 AL01 AL02 AL04  
AL06 AL07 AL08 AL11 AL12  
AL16 AL18 AM03 AM05 AM07  
HJ02 HJ07